

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-207120

(43)Date of publication of application : 31.07.2001

(51)Int.Cl.

C09D183/04

C09D183/08

(21)Application number : 2000-016437

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.2000

(72)Inventor : YOSHIMATSU SAORI  
FUJITA MANABU**(54) METHOD FOR PRODUCING HIGHLY LIGHT-TRANSMITTING FILM AND COATING COMPOSITION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a highly light-transmitting film having high surface hardness and not deteriorating the performance even with the passage of time by the use of a fluorine-based material.

**SOLUTION:** This method for producing the highly light-transmitting film is characterized by coating a substrate with a silicate compound treated with a silane coupling agent having a fluorochain and then curing the coating. Another objective coating composition comprises (A) a silicate compound treated with the silane coupling agent having the fluorochain, (B) a photocuring material, (C) a photoinitiator, and (D) a silicate curing catalyst.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

- [Claim 1] The manufacture approach of the high translucency film characterized by making a base material apply and harden the silicate compound processed by the silane coupling agent which has a fluorine chain.
- [Claim 2] A) The manufacture approach of the high translucency film characterized by making a base material apply and harden the silicate compound processed by the silane coupling agent which has a fluorine chain, B photoresist ingredient, C photoinitiator, and the coating constituent containing D silicate curing catalyst.
- [Claim 3] The manufacture approach of the high translucency film according to claim 2 that said hardening is an optical exposure and the thing subsequently performed by heat.
- [Claim 4] The manufacture approach of the high translucency film according to claim 2 or 3 that the refractive index of said B photoresist ingredient is what is located between the refractive index of said A silicate compound, and the refractive index of said base material.
- [Claim 5] The manufacture approach of the high translucency film one publication of claim 2-4 that said D silicate curing catalyst is what has optical latency.
- [Claim 6] The manufacture approach of the high translucency film one publication of claim 2-4 that said D silicate curing catalyst is what has heat latency.
- [Claim 7] A) The silicate compound processed by the silane coupling agent which has a fluorine chain, B photoresist ingredient, C photoinitiator, and the coating constituent containing D silicate curing catalyst.
- [Claim 8] Goods equipped with the high translucency film obtained by any one approach according to claim 1 to 6.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to goods equipped with the film obtained the manufacture approach of the high translucency film, a coating constituent, and from now on.

[0002]

[Description of the Prior Art] Equipping the liquid crystal display of a notebook computer with the film which has the so-called high translucency with high permeability with the low reflexivity of light as a filter for raising luminous intensity recently is considered.

[0003] It is known that the film which has such high translucency will be obtained from low refractive-index ingredients, such as fluororesins, such as polyvinylidene fluoride. However, the translucency of the film obtained with this fluororesin had the trouble that an outstanding thing and a film degree of hardness were not enough.

[0004] On the other hand, the fluorine silicate as a coating additive for improving resistance to contamination is indicated by WO 96/26254. Since hydrolysis advances by the passage of time although the film has the high translucent rate in early stages when the film is formed using this fluorine silicate, a fluorine content radical \*\*\*\*s and it has the trouble that a translucent rate will fall.

[0005] Moreover, it is known that the film which has high translucency can be created by combining the material which has a different refractive index to the order of  $\mu\text{m}$ . For example, a total translucent rate improves with 92% by combining the layer of a refractive index 1.37 with one side of the layer (90.5% of translucent rates) of a refractive index 1.56. Here, if the layer of the refractive index 1.5 which hits in the middle of each layer is prepared among two-layer [ these ], a translucent rate will improve further with 92.5%, and will exceed the translucency of the layer of a refractive index 1.37 itself. Furthermore, if the film is created so that a refractive index may change from a material continuously towards an air interface, it will be thought possible to create the film of further a low refractive index.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Using the ingredient of a fluorine system, surface hardness of this invention is high and it aims at the passage of time offering the manufacture approach of the high translucency film that the engine performance does not fall.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the high translucency film of this invention is characterized by making a base material apply and harden the silicate compound processed by the silane coupling agent which has a fluorine chain.

[0008] Moreover, the manufacture approach of another high translucency film of this invention is characterized by making a base material apply and harden the silicate compound processed by the silane coupling agent which has A fluorine chain, B photoresist ingredient, C photoinitiator, and the coating constituent containing D silicate curing catalyst. Here, subsequently heat can perform and previous hardening may be an optical exposure and a thing to which the refractive index of B photoresist ingredient is located between the refractive index of A silicate compound, and the refractive index of a base material. Furthermore, D silicate curing catalyst may have optical latency or heat latency.

[0009] Moreover, the coating constituent of this invention contains the silicate compound processed by the silane coupling agent which has A fluorine chain, B photoresist ingredient, C photoinitiator, and D silicate curing catalyst.

[0010] Furthermore, the goods of this invention are equipped with the high translucency film obtained by the previous manufacture approach.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The manufacture approach of the 1st high translucency film of this invention makes a base material apply and harden the silicate compound processed by the silane coupling agent which has a fluorine chain.

[0012] The silane coupling agent which has the above-mentioned fluorine chain is used in order to introduce a fluorine chain into a silicate compound, and it has a fluorine chain and a thoria RUKOKISHI silyl radical. What is expressed with formula  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_l(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}^{3-n}$  (the integer of 1-3 and R are [ 1 / the integer of 0-3 and m ] the alkyl group of carbon numbers 1-5 for the integer of 0-10 and n), for example, is marketed as silane coupling agents, such as  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , can be used for such a thing. Here, when l is larger than 3, it will be in the condition of a silicate compound and not dissolving, and while there is a possibility that processing may not advance

well, there is a possibility that the degree of hardness of the film obtained may fall.

[0013] The silicate compound which is the processing object of the silane coupling agent which has the above-mentioned fluorine chain on the other hand is the tetra-alkoxysilane expressed with  $\text{Si}(\text{OR})_4$  (R is the alkyl group of carbon numbers 1-4), or its hydrolysis condensate. If the carbon number of Above R exceeds 4, a cure rate will fall. As a concrete compound of tetra-alkoxysilane, a tetramethylsilane, a tetraethyl silane, a tetra-propyl silane, and a tetrabutyl silane can be mentioned. Moreover, the hydrolysis condensate of these tetra-alkoxysilane is marketed, for example, can mention the MKC silicate 51 and 56 from Mitsubishi Chemical, ES40 from a COL coat company, etc.

[0014] Processing of the above-mentioned silicate compound by the silane coupling agent which has a previous fluorine chain can be performed by carrying out the condensation reaction of a silane coupling agent and the silicate compound under acid conditions. In addition, according to the used ingredient, this contractor can set up reaction conditions, such as reaction temperature.

[0015] Thus, as for the obtained silicate compound which was processed by the silane coupling agent which has a fluorine chain, the refractive index is small by installation of a fluorine chain compared with the silicate compound of a basis.

[0016] A base material is made to apply and harden the silicate compound processed by the silane coupling agent which has the above-mentioned fluorine chain by the manufacture approach of the 1st high translucency film of this invention. In this spreading, in order to dilute with a solvent in order to make spreading easy, and to promote hardening, as for the silicate compound processed by the silane coupling agent which has the above-mentioned fluorine chain, it is desirable to make a curing catalyst live together. Although it will not be limited especially if the silicate compound by which the point was processed is dissolved as the above-mentioned solvent, it is still more desirable to use the alcohol of the class desirable that it is alcohol and same as the alkoxy group which a silicate compound has from a viewpoint of the stability of a coating constituent.

[0017] The amount of the solvent to be used can be made into the 20 - 1000 weight section to the silicate compound 100 weight section by which could adjust suitably to extent from which thickness is set to 3-30 micrometers, for example, processing was carried out [ above-mentioned ]. Moreover, as the above-mentioned curing catalyst, what promotes the condensation reaction of a silicate compound is desirable, and can mention an acid compound as such a thing. A Lewis acid compound is desirable in these. As an example of a Lewis acid compound, metal alkoxide metallurgy group chelates, such as aceto acetoxy aluminum, can be mentioned. Although the amount of this curing catalyst can be determined suitably, it is 0.1 - 10 weight section, for example to the silicate compound 100 weight section by which the point was processed.

[0018] The silicate compound by which processing was carried out [ above-mentioned ] is applied to a base material using various approaches, for example, a bar coating machine, a doctor blade, a spin coater, a flow coater, and a roll coater. This base material needs to install the high translucency film, and can mention PET, a polycarbonate, etc. The thickness finally obtained can adjust coverage so that it may be set to 3-30 micrometers. When interference of light will occur in an uneven part if thickness is less than 1 micrometer, and it exceeds 30 micrometers, spreading is difficult at one quart.

[0019] Thus, a hardening reaction advances by heating the silicate compound processed by the silane coupling agent which has the fluorine chain applied to the base material. Although hardening conditions change with the class of silicate compound by which processing was carried out [ above-mentioned ], or quality of the materials of the used base material, generally they can obtain the high translucency film by heating at 100-150 degrees C for 5 to 60 minutes.

[0020] The manufacture approach of the 2nd high translucency film of this invention makes a base material apply and harden the silicate compound processed by the silane coupling agent which has A fluorine chain, B photoresist ingredient, C photoinitiator, and the coating constituent containing D silicate curing catalyst. Moreover, the coating constituent of this invention contains the silicate compound processed by the silane coupling agent which has A fluorine chain, B photoresist ingredient, C photoinitiator, and D silicate curing catalyst.

[0021] The silicate compound processed by the silane coupling agent which has the fluorine chain of Above A here is the same as that of what was explained in the manufacture approach of the 1st previous high translucency film.

[0022] Next, the photoresist ingredient of B is described. As for this ingredient, what has a photopolymerization nature functional group in intramolecular, and has two or more photopolymerization nature functional groups is desirable. As such a thing, for example, ethylene glycol, tetraethylene glycol, Neopentyl glycol, propylene glycol, 1, 2-butanediol, A polyhydroxy compound and acrylic acids, such as trimethylol propane, pentaerythritol, and tripentaerythritol, Ester with unsaturated carboxylic acid, such as a methacrylic acid, an itaconic acid, and a maleic acid; Trimethylol propane glycidyl ether, Pentaerythritol polyglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, What carried out the addition reaction of the above-mentioned unsaturated carboxylic acid to epoxide, such as diglycidyl ester of the thing; phthalic acid which made epichlorohydrin react to a 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl)-propane; Hexamethylene di-isocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, A polyfunctional isocyanate compound and 2-hydroxyethyl acrylate, such as isophorone diisocyanate, 4, and 4'-methylenebis (phenyl isocyanate), 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, Compounds, such as polyurethane acrylate compounded from the acrylic ester or methacrylic ester which has hydroxyl groups, such as 2-hydroxypropyl methacrylate, and the above-mentioned polyhydroxy compound, and polyurethane methacrylate, (Meta) The acrylic resin which has an acryloyl radical as a pendant radical can be mentioned. These can be chosen according to the physical properties for which the film obtained is asked, for example, when a degree of hardness is required, they can use the thing of many organic

functions for the film. Moreover, although this photoresist ingredient and compatibility may be bad, then, compatibility can be adjusted by embellishing a photoresist ingredient with silicate in part depending on the class of silicate compound of A.

[0023] Furthermore, the translucency of the film obtained can be raised by setting up the refractive index of this photoresist ingredient between the refractive index of a silicate compound, and the refractive index of the base material with which it is applied to a coating constituent. Moreover, benzyl dimethyl beam-RU etc. can be mentioned as a photoinitiator of C. Moreover, generally these are marketed and the previous compound is sold as an IRUGA cure -651 from Ciba-Geigy.

[0024] what, on the other hand, explained the silicate curing catalyst of D in the manufacture approach of the 1st previous high translucency film — in addition, what has optical latency or heat latency can be used. The handling by the ability raising the stability of this coating constituent easily if what has such latency is used. As what has the above-mentioned optical latency S. Peter Pappas work "UV Curing : Science and Technology;B. " Klingert work "Comments Inorg. Chem." (109-138 pages) No.3 and Vol.1998[ 7 or ]; and Masahiro Kadooka work — "the new UV-EB effectiveness technique and application expansion —, although what is indicated by publications, such as new photocatalyst—" (the 1st \*\* (version), rad tech study group issue, 69-86 pages, 1997), is included It is not limited to these. Moreover, what is chosen from 2, 4, a 6-permutation-1,3,5-triazine compound, an onium compound, or a metal arene complex in addition to the above-mentioned thing can be used. On the other hand, cation generators, such as a salt of benzyl ammonium or sulfonium, can be mentioned as what has the above-mentioned heat latency.

[0025] As for the content of the above A-D in the above-mentioned coating constituent, it is desirable that the photoinitiators of the 10 - 1900 weight section and C are [ 1 - 30 weight section and the silicate curing catalyst of D ] 1 - 10 weight sections to the silicate compound 100 weight section processed by the silane coupling agent which has the fluorine chain of A for the photoresist ingredient of B. The photoresist ingredient of B) cannot obtain a high translucent rate, even if under 10 weight sections exceed the 1900 weight sections. Moreover, if the photoinitiator of C is under 1 weight section, even if it cannot obtain the film which has sufficient reinforcement but will exceed 10 weight sections, the effectiveness of balancing it is not acquired. Furthermore, if the silicate curing catalyst of D is under 1 weight section, the film which has sufficient reinforcement cannot be obtained by short-time heat curing, but if it exceeds 10 weight sections, the water resisting property of a film will be degraded.

[0026] The coating constituent used in the manufacture approach of the high translucency film of this invention dissolves the above-mentioned component in a solvent. What was explained in the manufacture approach of the 1st previous high translucency film as a solvent can be used. The solid content concentration of the above-mentioned coating constituent can be set as arbitration, for example, can be made into 10 - 70 % of the weight here.

[0027] The above-mentioned coating constituent is applied to a base material in the manufacture approach of the 2nd high translucency film of this invention. Here, a base material and spreading are based on the contents explained by the manufacture approach of the 1st previous high translucency film.

[0028] Subsequently the coating constituent applied to the above-mentioned base material is dried. A solvent is distilled off by this desiccation and the non-hardened film is obtained. Although it is desirable to carry out so that the film may not harden as for desiccation and the condition changes with the classes and contents of the used solvent, 5 - 30 minutes can perform at 60-120 degrees C, for example. Moreover, when using the heat latency catalyst, it is necessary to dry below at the temperature which the catalyst function discovers.

[0029] Thus, although the obtained non-hardened film is subsequently hardened, this hardening is first performed by optical exposure and, subsequently it is performed by heat. The above-mentioned optical exposure usually uses the lamp of HI40 for light irradiation devices, such as high-speed UV irradiation equipment. It can carry out by irradiating the light near 300nm for 2 to 6 minutes. After performing hardening by optical exposure, hardening by heat is performed. Hardening by this heat is usually performed for 5 - 120 minutes at 100-150 degrees C. Thus, the high translucency film can be obtained.

[0030] The goods of this invention are equipped with the high translucency film by the manufacture approach of the above 1st or the 2nd high translucency film. As such goods, filters and showcases, such as a liquid crystal display and TV Braun tube, a lens, a light, etc. can be mentioned.

[0031]

[Example] Example 1 of manufacture Manufacture of the silicate compound processed by the silane coupling agent which has a fluorine chain It was dropped having maintained 2.25g (0.125 mols) of 0.01-N hydrochloric acids to its 1KBM7103 (silane coupling agent, Shin-etsu chemistry company make which have structure of  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) 27.28g (0.125 mols), and methanol 6.82g, and maintaining the temperature of the system of reaction at 40 degrees C or less. MKC silicate 51 (hydrolysis condensate [ of methyl silicate ], refractive-index 1.392, Mitsubishi Chemical make) 13.09g (0.025 mols) was added here, and it was made to react under a ring current for 3 hours. Subsequently, with heating, blowing nitrogen gas, after distilling off a methanol, it heated at 135 degrees C and this temperature was maintained for 5 hours. Thus, the weight average molecular weight of the silicate compound after the obtained processing was [ 1.375 and the amount of survival of a silanol of 1250 and a refractive index ] 150 ppm. It was presumed from the result of the determination of molecular weight that the silicate compound after this processing has the structure where five trifluoro ethylene was introduced into MKC silicate 51.

[0032] Example 2 of manufacture Manufacture of the silicate compound processed by the silane coupling agent which has a fluorine chain In the example 1 of 2 manufactures, it replaced with MKC silicate 51 and weight average molecular weight obtained similarly the silicate compound after the processing 1.372 and whose amount of survival of a silanol 1000 and a refractive index are 120 ppm except having used tetramethoxy silane 19g (0.125 mols). It was

presumed from the result of the determination of molecular weight that the silicate compound after this processing has the structure where three trifluoro ethylene was introduced into what five molecules of tetramethoxy silanes condensed.

[0033] 10g of silicate compounds processed by the silane coupling agent which has the fluorine chain obtained in the example 1 of example 1 manufacture, and aceto acetoxy aluminum 0.2g were dissolved in 10g of butyl acetate. The base material with which the film was formed in the front face was obtained by applying this to the polycarbonate which is 91% of translucent rates which are a base material by bar coating-machine #5, and heating at 120 degrees C for 60 minutes.

[0034] In order to compare with this, it replaced with the previous silicate compound and the film was created on the polycarbonate, using respectively MKC silicate 51 and GH-100 (fluorine silicate, Daikin Industries, LTD. make which have a hydrolysis nature fluorine chain). In addition, the thickness of the film obtained by doing in this way was 7-10 micrometers.

[0035] The translucent rate of the base material with which these film was formed was measured by the hazemeter (HGM-30P, Suga Test Instruments Co., Ltd. make). Furthermore, the translucent rate after setting the base material with which each film was formed for one week under the moisture-proof condition of 60 degrees C and 90%RH was measured similarly. A result is shown in Table 1.

[0036]

[Table 1]

シリケート種	透光率(%)	
	初期	耐湿試験後
製造例1	93.0	93.0
製造例2	93.2	93.2
MKCシリケート51	92.0	92.0
GH-100	93.5	91.8

[0037] 10g of silicate compounds processed by the silane coupling agent which has the fluorine chain obtained in the example 2 of example 2 manufacture, and aceto acetoxy aluminum 0.2g were dissolved in 10g of butyl acetate. After using bar coating-machine #15 for one side of the PET plate of a refractive index 1.56 and applying this to it, it heated at 120 degrees C for 30 minutes, and the film has further already been formed like one side.

[0038] It was 93% when the translucent rate of the PET plate with which the film was formed in these both sides was measured by the previous hazemeter. Moreover, a pencil degree of hardness is JIS, although it is 3H and was hard compared with HB [ of a PET plate ]. In the cross cut adhesion test based on K5400, it was supple, and even if bent, it was not divided, except that 100/100 of results were obtained. Furthermore, the fall of abnormalities, such as a crack, and translucency was not accepted in the film after one-week progress under the moisture-proof conditions of 60 degrees C and 90%RH.

[0039] As 2g of silicate compounds processed by the silane coupling agent which has the fluorine chain obtained in the example 2 of example 3 manufacture, 5g of photoresist ingredients shown in Table 2, respectively, and a photoinitiator, IRUGA cure-651 (Ciba-Geigy benzyl dimethyl beam-RU) 0.28g and each of 0.1g of silicate curing catalysts shown in Table 2, respectively were dissolved in 5g of butyl acetate, and the coating constituents 1-5 were obtained. These were applied to the polycarbonate (refractive index 1.56) which is a base material by bar coating-machine #15, and after performing heating for 5 minutes at 80 degrees C, the optical exposure was carried out at the conveyor speed of per minute 5m in the height of 8cm of lamp lighting fixture lower limits by 80 W/cm as condensing mold UV irradiation equipment using the high-speed UV irradiation equipment L-515 by Japan Storage Battery Co., Ltd. equipped with HI40N as a lamp. Then, heating was performed at 120 degrees C for 30 minutes, and the film which has the thickness of 7-10 micrometers was formed in the base material front face, respectively.

[0040] About these, the translucent rate was measured by the hazemeter, and also hardenability was evaluated by existence of the finger touch on the front face of the film. It combines with these results and the theoretical value of the translucent rate at the time of carrying out the laminating of the silicate compound and photoresist ingredient which were processed by the silane coupling agent which has the translucent rate and fluorine chain of the polycarbonate which is a base material is shown in Table 2.

[0041]

[Table 2]

	コーティング組成物					理論値*1	PC*2
	1	2	3	4	5		
光硬化性材料	TMM3	TMM4	TMM3-Si	TMM3	TMM4	X	X
シリケート硬化触媒	CG	CG	CG	AA	なし		
硬化性*3	○	○	○	○	×		
透光率	92.8	92.8	93.0	91.8	—	92.5	90.5

\*1 フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物と光硬化性材料とを積層した透光率の理論値

\*2 ポリカーボネート

\*3 ○…指触感なし ×…指触感あり

[0042] In addition, the cable address of front Naka is as follows. Moreover, since there was a feeling of finger touch in the film obtained from the coating constituent 5, a translucent rate was not able to be measured.

TMM3: NK ester A-TMM3 (tetra-methylol ETANTORI acrylate by the new Nakamura chemistry company)

TMM4: NK ester A-TMMT (tetra-methylol ethane tetraacrylate by the new Nakamura chemistry company)

N-dimethyl (p-methoxybenzyl) anilinium p[ thing CG:N and N which made the tetramethoxy silane react to the end OH radical of TMM3-Si:NK ester A-TMM3, and ]-dodecylbenzenesulfonic acid salt AA: Aceto acetoxy aluminum

[0043] From the result of examples 1 and 2, the film obtained by the 1st manufacture approach of this invention had high translucency, surface hardness was high and it was checked that the engine performance does not fall [ the passage of time ]. On the other hand, although the film of high translucency is obtained when the fluorine silicate which has a hydrolysis nature fluorine chain is used, translucency has fallen under the moisture-proof conditions considered that hydrolysis advances.

[0044] On the other hand, in the example 3, the translucent rate exceeding a theoretical value was able to be obtained by using the coating constituent which set up the refractive index of a photoresist ingredient between the refractive index of a silicate compound, and the refractive index of a base material. It is thought that a different property from that to which this only carried out the laminating of the two ingredients since the shift to the front face of a silicate compound had an inclination and was performed would appear. Furthermore, the film which has the translucent rate excellent in using what has heat latency as a silicate curing catalyst was obtained.

[0045]

[Effect of the Invention] In spite of the film obtained by the manufacture approach of this invention having high translucency and using the fluorine ingredient for it, its surface hardness is high, and the engine performance does not fall [ the passage of time ]. This is because the silicate compound whose fluorine chain is not lost even if it hydrolyzes with sufficient hardenability is used.

[0046] On the other hand, especially in the coating constituent containing this silicate compound and a photoresist ingredient, a translucent rate higher than the case where the laminating of the refractive index of a photoresist ingredient is carried out by setting up between the refractive index of a silicate compound and the refractive index of a base material, using each ingredient separately can obtain. Moreover, the film which has the engine performance which was further excellent in using what has latency as a silicate curing catalyst can be obtained.

[0047] Goods equipped with the film obtained by the manufacture approach of this invention can be widely used in fields, such as filters, such as a liquid crystal display and TV Braun tube, taking advantage of high translucency.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-207120

(P2001-207120A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 J 0 3 8
183/08		183/08	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-16437(P2000-16437)

(22) 出願日 平成12年1月26日 (2000.1.26)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 吉松 早織

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(72) 発明者 藤田 学

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高透光性膜の製造方法およびコーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】 フッ素系の材料を用いて、表面硬度が高く、経時でも性能が低下しない高透光性膜の製造方法を提供する

【解決方法】 フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物を基材に塗布し、硬化させることを特徴とする、高透光性膜の製造方法、および、A) フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物、B) 光硬化性材料、C) 光開始剤、および、D) シリケート硬化触媒を含有するコーティング組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物を基材に塗布し、硬化させることを特徴とする、高透光性膜の製造方法。

【請求項2】 A) フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物、B) 光硬化性材料、C) 光開始剤、および、D) シリケート硬化触媒を含有するコーティング組成物を基材に塗布し、硬化させることを特徴とする、高透光性膜の製造方法。

【請求項3】 前記硬化が、光照射、次いで熱により行われるものである請求項2記載の高透光性膜の製造方法。

【請求項4】 前記B) 光硬化性材料の屈折率が、前記A) シリケート化合物の屈折率と前記基材の屈折率との間に位置するものである、請求項2または3に記載の高透光性膜の製造方法。

【請求項5】 前記D) シリケート硬化触媒が、光潜在性を有するものである請求項2～4の1つに記載の高透光性膜の製造方法。

【請求項6】 前記D) シリケート硬化触媒が、熱潜在性を有するものである請求項2～4の1つに記載の高透光性膜の製造方法。

【請求項7】 A) フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物、B) 光硬化性材料、C) 光開始剤、および、D) シリケート硬化触媒を含有するコーティング組成物。

【請求項8】 請求項1～6記載のいずれか1つの方法により得られる高透光性膜を備えた物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高透光性膜の製造方法、コーティング組成物およびこれから得られる膜を備えた物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 光の反射性が低く透過性が高い、いわゆる高透光性を有する膜は、最近、ノートパソコンの液晶ディスプレイに光度を上げるためのフィルターとして備え付けることが検討されている。

【0003】 このような高透光性を有する膜は、例えば、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂などの低屈折率材料から得られることが知られている。しかし、このフッ素樹脂によって得られる膜の透光性は優れているもの、膜硬度が十分でないという問題点を有していた。

【0004】 一方、耐汚染性を改善するための塗料添加剤としてのフッ素シリケートが、WO96/26254に開示されている。このフッ素シリケートを用いて膜を形成した場合、初期には膜は高い透光率を有しているが、経時で加水分解が進行するため、フッ素含有基が脱離し、透光率が低下してしまうという問題点を有している。

【0005】 また、高透光性を有する膜は、異なる屈折

率を有する素材を $\mu\text{m}$ のオーダーで組み合わせることにより作成できることが知られている。例えば、屈折率1.56の層（透光率90.5%）の片面に、屈折率1.37の層を組み合わせることにより、トータルの透光率は、92%と向上する。ここで、これらの2層の間に、それぞれの層の中間にあたる屈折率1.5の層を設けると、透光率は92.5%とさらに向上し、屈折率1.37の層そのものの透光性を上回る。さらに、素材から空気界面にむけて、連続的に屈折率が変化するように膜を作成すれば、さらに低屈折率の膜を作成することが可能と考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、フッ素系の材料を用いて、表面硬度が高く、経時でも性能が低下しない高透光性膜の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の高透光性膜の製造方法は、フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物を基材に塗布し、硬化させることを特徴としている。

【0008】 また、本発明のもう1つの高透光性膜の製造方法は、A) フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物、B) 光硬化性材料、C) 光開始剤、および、D) シリケート硬化触媒を含有するコーティング組成物を基材に塗布し、硬化させることを特徴としている。ここで、先の硬化は、光照射、次いで熱により行うことができ、B) 光硬化性材料の屈折率が、A) シリケート化合物の屈折率と基材の屈折率との間に位置するものであってよい。さらに、D) シリケート硬化触媒は、光潜在性または熱潜在性を有するものであってよい。

【0009】 また、本発明のコーティング組成物は、A) フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物、B) 光硬化性材料、C) 光開始剤、および、D) シリケート硬化触媒を含有している。

【0010】 さらに、本発明の物品は、先の製造方法により得られる高透光性膜を備えている。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明の第1の高透光性膜の製造方法は、フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物を基材に塗布し、硬化させるものである。

【0012】 上記フッ素鎖を有するシランカップリング剤は、シリケート化合物にフッ素鎖を導入するために用いられるものであり、フッ素鎖とトリアルコキシシリル基とを有するものである。このようなものは、式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_1(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_{3-n}$ （1は、0～3の整数、mは0～10の整数、nは1～3の整数、およびRは炭素数1～5のアルキル基）で表され、例え

ば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ などシランカップリング剤として市販されているものを用いることができる。ここで、1が3より大きいと、シリケート化合物と不相容の状態になり、処理がうまく進行しない恐れがあるとともに、得られる膜の硬度が低下する恐れがある。

【0013】一方、上記フッ素鎖を有するシランカップリング剤の処理対象であるシリケート化合物は、 $\text{Si}(\text{OR})_4$  (Rは炭素数1~4のアルキル基)で表されるテトラアルコキシシランまたはその加水分解縮合物である。上記Rの炭素数が4を上回ると、硬化速度が低下する。テトラアルコキシシランの具体的な化合物としては、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、テトラプロピルシラン、テトラブチルシランを挙げることができる。また、これらテトラアルコキシシランの加水分解縮合物は市販されており、例えば、三菱化学社からのMKCシリケート51、56や、コロコート社からのES40などを挙げることができる。

【0014】先のフッ素鎖を有するシランカップリング剤による上記シリケート化合物の処理は、酸性条件下でシランカップリング剤とシリケート化合物とを縮合反応させることによって行うことができる。なお、反応温度などの反応条件は、用いた材料などに合わせて当業者が設定できるものである。

【0015】このようにして得られた、フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物は、フッ素鎖の導入により、屈折率がもとのシリケート化合物に比べて小さくなっている。

【0016】本発明の第1の高透光性膜の製造方法では、上記フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物を基材に塗布し、硬化させる。この塗布においては、上記フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物は、塗布を容易にするために溶剤で希釈し、硬化を促進するために硬化触媒を共存させることが好ましい。上記溶剤としては、先の処理されたシリケート化合物を溶解するものであれば特に限定されないが、コーティング組成物の安定性の観点から、アルコールであることが好ましく、シリケート化合物が有するアルコキシ基と同じ種類のアルコールを用いることがさらに好ましい。

【0017】用いる溶剤の量は、膜厚が3~30 $\mu\text{m}$ になる程度に適宜調節することができ、例えば、上記処理されたシリケート化合物100重量部に対して、20~1000重量部とすることができる。また、上記硬化触媒としては、シリケート化合物の縮合反応を促進するものが好ましく、このようなものとして酸化合物を挙げることができる。これらの中でルイス酸化合物が好ましい。ルイス酸化合物の例として、アセトアセトキシアルミニウム等の金属アルコキシドや金属キレートを挙げることができる。この硬化触媒の量は、適宜決定すること

ができるが、例えば、先の処理されたシリケート化合物100重量部に対して、0.1~10重量部である。

【0018】上記処理されたシリケート化合物は、種々の方法、例えば、バーコーター、ドクターブレード、スピンコーター、フローコーター、ロールコーターを用いて基材に塗布される。この基材は、高透光性膜を設置する必要があるもので、例えば、PET、ポリカーボネートなどを挙げることができる。塗布量は、最終的に得られる膜厚が、3~30 $\mu\text{m}$ になるように調節することができる。膜厚が1 $\mu\text{m}$ 未満だと、不均一な部分に光の干渉が起きるし、30 $\mu\text{m}$ を上回ると1コートで塗布が難しい。

【0019】このようにして、基材に対して塗布されたフッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物は、加熱することにより硬化反応が進行する。硬化条件は、上記処理されたシリケート化合物の種類や用いている基材の材質によって異なるが、一般的に、100~150℃で5~60分加熱することにより、高透光性膜を得ることができる。

【0020】本発明の第2の高透光性膜の製造方法は、A) フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物、B) 光硬化性材料、C) 光開始剤、および、D) シリケート硬化触媒を含有するコーティング組成物を基材に塗布し、硬化させるものである。また、本発明のコーティング組成物は、A) フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物、B) 光硬化性材料、C) 光開始剤、および、D) シリケート硬化触媒を含有している。

【0021】ここで上記A) のフッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物は、先の第1の高透光性膜の製造方法において説明したものと同一である。

【0022】次に、B) の光硬化性材料について述べる。この材料は、分子内に光重合性官能基を有するものであり、2つ以上の光重合性官能基をもっているものが好ましい。このようなものとして、例えば、エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物とアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸とのエステル；トリメチロールプロパングリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンにエピクロルヒドリンを反応させたもの；フタル酸のジグリシジルエステル等のエポキシドに上記不飽和カルボン酸を付加反応させたもの；ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチ

レンビス・(フェニルイソシアネート)等の多官能イソシアネート化合物と2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと上記ポリヒドロキシ化合物とから合成されるポリウレタンアクリレート類およびポリウレタンメタクリレート類などの化合物や、(メタ)アクリロイル基をペンダント基として有するアクリル樹脂などを挙げることができる。これらは、得られる膜に求められる物性に応じて選択することができ、例えば、膜に硬度が必要な場合には、多官能のものを用いることができる。また、A)のシリケート化合物の種類によっては、この光硬化性材料と相溶性が悪い場合があるが、その時には、光硬化性材料をシリケートで一部修飾することにより、相溶性を調節することができる。

【0023】さらに、この光硬化性材料の屈折率を、シリケート化合物の屈折率とコーティング組成物が塗布される基材の屈折率との間に設定することによって、得られる膜の透光性を高めることができる。また、C)の光開始剤としては、ベンジルジメチルケタールなどを挙げることができる。また、これらは一般に市販されており、先の化合物は、例えば、チバガイギー社から、イルガキュア-651として販売されている。

【0024】一方、D)のシリケート硬化触媒は、先の第1の高透光性膜の製造方法において説明したものに加えて、光潜在性または熱潜在性を有するものを用いることができる。このような潜在性を有するものを用いると、このコーティング組成物の安定性を高めることができ、取扱いを容易に行うことができる。上記光潜在性を有するものとしては、S. Peter Pappas 著「UV Curing: Science and Technology」; B. Klingert 著「Comments Inorg. Chem.」

(109~138ページ、No. 3, Vol. 7, 1998年); および角岡正弘ら著「新UV-EB効果技術と応用展開—新しい光触媒—」(第1刷(版)、ラドテック研究会発行、69~86ページ、1997年)などの刊行物に記載されているものが包含されるが、これらに限定されるものではない。また、上記のもの以外に、2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジン化合物、オニウム化合物または金属アレーン錯体から選ばれるものも使用できる。一方、上記熱潜在性を有するものとして、ベンジルアンモニウムまたはスルホニウムの塩などのカチオンジェネレーターを挙げることができる。

【0025】上記コーティング組成物における上記A)~D)の含有量は、A)のフッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物100重量部に対して、B)の光硬化性材料が10~1900重量部、C)の光開始剤が1~30重量部、D)のシリケート硬

化触媒が1~10重量部であることが好ましい。B)の光硬化性材料が10重量部未満でも、1900重量部を上回っても、高透光率を得られない。また、C)の光開始剤が1重量部未満だと十分な強度を有する膜を得ることができず、10重量部を上回ってもそれに見合う効果が得られない。さらに、D)のシリケート硬化触媒が1重量部未満だと十分な強度を有する膜を短時間の熱硬化で得ることができず、10重量部を上回るとフィルムの耐水性を劣化させる。

【0026】本発明の高透光性膜の製造方法において用いられるコーティング組成物は、上記成分を溶剤に溶解させたものである。溶剤としては、先の第1の高透光性膜の製造方法において説明したものをを用いることができる。ここで上記コーティング組成物の固形分濃度は、任意に設定が可能であり、例えば、10~70重量%とすることができる。

【0027】本発明の第2の高透光性膜の製造方法においては、上記コーティング組成物を基材に塗布する。ここで、基材および塗布は、先の第1の高透光性膜の製造方法で説明した内容に基づく。

【0028】上記基材に塗布されたコーティング組成物は、次いで乾燥される。この乾燥により溶剤が留去され、未硬化膜が得られる。乾燥は、膜が硬化しないように行うことが好ましく、その条件は用いた溶剤の種類および含有量により異なるが、例えば、60~120℃で5~30分で行うことができる。また、熱潜在性触媒を用いているときには、その触媒機能が発現する温度以下で乾燥を行う必要がある。

【0029】このようにして得られた未硬化膜は、次いで硬化されるが、この硬化は、まず光照射により行われ、次いで熱によって行われる。上記光照射は、高速UV照射装置などの光照射装置に通常HI40のランプを用いて300nm付近の光を2~6分照射することによって行うことができる。光照射による硬化を行った後、熱による硬化を行う。この熱による硬化は、通常、100~150℃で5~120分間行われる。このようにして、高透光性膜を得ることができる。

【0030】本発明の物品は、上記第1または第2の高透光性膜の製造方法により、高透光性膜を備えている。このような物品としては、液晶ディスプレイやTVブラウン管等のフィルターやショーケース、レンズおよびライトなどを挙げることができる。

【0031】

【実施例】製造例1 フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物の製造 その1  
KBM7103 ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )の構造を有するシランカップリング剤、信越化学社製) 27.28g (0.125mol) およびメタノール6.82gに、0.01N塩酸2.25g (0.125mol)を反応系の温度を40℃以下に維持しながら滴下し

た。ここにMKCシリケート51（メチルシリケートの加水分解縮合物、屈折率1.392、三菱化学社製）13.09g（0.025mol）を加え、環流下で3時間反応させた。次いで加熱により、メタノールを留去した後、窒素ガスを吹き込みながら、135℃に加熱し、この温度を5時間保った。このようにして得られた処理後のシリケート化合物の重量平均分子量は1250、屈折率は1.375、シラノールの残存量は150ppmであった。この処理後のシリケート化合物は、MKCシリケート51にトリフルオロエチレン基が5個導入された構造を有していることが、分子量測定の結果から推定された。

【0032】製造例2 フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物の製造 その2  
製造例1において、MKCシリケート51に代えて、テトラメトキシシラン19g（0.125mol）を用いたこと以外は同様にして、重量平均分子量が1000、屈折率が1.372、シラノールの残存量が120ppmである処理後のシリケート化合物を得た。この処理後のシリケート化合物は、テトラメトキシシランが5分子縮合したものに、トリフルオロエチレン基が3個導入された構造を有していることが、分子量測定の結果から推定された。

【0033】実施例1  
製造例1で得られたフッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物10gとアセトアセトキシアルミニウム0.2gとを、酢酸ブチル10gに溶解させた。これを基材である透光率91%であるポリカーボネートにバーコーター#5で塗布し、120℃で60分加熱することにより、表面に膜が形成された基材を得た。

【0034】これと比較するため、先のシリケート化合物に代えて、MKCシリケート51およびGH-100（加水分解性フッ素鎖を有するフッ素シリケート、ダイキン工業社製）をそれぞれ用いて、ポリカーボネート上に膜を作成した。なお、このようにして得られた膜の厚みは7~10μmであった。

【0035】これらの膜が形成された基材の透光率を、ヘイズメーター（HGM-30P、スガ試験機株式会社製）で測定した。さらに、それぞれの膜が形成された基材を、60℃、90%RHの耐湿条件下に1週間おいた後の透光率を同様に測定した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

シリケート種	透光率(%)	
	初期	耐湿試験後
製造例1	93.0	93.0
製造例2	93.2	93.2
MKCシリケート51	92.0	92.0
GH-100	93.5	91.8

【0037】実施例2

製造例2で得られたフッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物10gとアセトアセトキシアルミニウム0.2gとを、酢酸ブチル10gに溶解させた。これを屈折率1.56のPET板の片面にバーコーター#15を用いて塗布した後、120℃で30分加熱し、さらにもう片面に同様にして膜を形成した。

【0038】この両面に膜が形成されたPET板の透光率を先のヘイズメーターで測定したところ、93%であった。また、鉛筆硬度は、3Hであり、PET板のHBに比べて硬くなっていたが、JIS K5400に基づく基盤目試験では、100/100の結果が得られた。他、柔軟性があり、曲げて割れることはなかった。さらに、60℃、90%RHの耐湿条件下で1週間経過後の膜には、クラックなどの異常および透光性の低下は認められなかった。

【0039】実施例3

製造例2で得られたフッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物2g、表2にそれぞれ示された光硬化性材料5g、光開始剤としてイルガキュアー651（チバガイギー社製のベンジルジメチルケタール）0.28g、および、表2にそれぞれ示されたシリケート硬化触媒0.1gのそれぞれを酢酸ブチル5gに溶解して、コーティング組成物1~5を得た。これらを、基材であるポリカーボネート（屈折率1.56）にバーコーター#15で塗布し、80℃で5分間加熱を行った後、集光型UV照射装置として、ランプとしてHI40Nを備えた日本電池株式会社製の高速UV照射装置L-515を用いて、80W/cmでランプ灯具下端8cmの高さで、毎分5mのコンベアスピードで光照射した。その後、120℃で30分加熱を行い、基材表面に7~10μmの厚さを有する膜をそれぞれ形成した。

【0040】これらについて、透光率をヘイズメーターで測定を行った他、膜表面の指触の有無で硬化性を評価した。これらの結果と併せて、基材であるポリカーボネートの透光率、および、フッ素鎖を有するシランカップリング剤で処理したシリケート化合物と光硬化性材料とを積層した場合の透光率の理論値を表2に示す。

【0041】

【表2】

	コーティング組成物					理論値*1	PC*2
	1	2	3	4	5		
光硬化性材料	TMM3	TMM4	TMM3-Si	TMM3	TMM4	92.5	90.5
シリケート硬化触媒	CG	CG	CG	AA	なし		
硬化性*3	○	○	○	○	×		
透光率	92.8	92.8	93.0	91.8	—	92.5	90.5

\*1 フッ素鎖を有するシリケート化合物で処理したシリケート化合物と光硬化性材料とを積層した透光率の理論値  
\*2 ポリカーボネート

【0042】なお、表中の略号は以下の通りである。また、コーティング組成物5から得られた膜には指触感があったため、透光率の測定を行うことができなかった。

TMM3：NKエステルA-TMM3（新中村化学社製のテトラメチロールエタントリアクリレート）

TMM4：NKエステルA-TMMT（新中村化学社製のテトラメチロールエタントトラアクリレート）

TMM3-Si：NKエステルA-TMM3の末端OH基にテトラメトキシシランを反応させたもの

CG：N，N，N-ジメチル（p-メトキシベンジル）アニリウムp-ドデシルベンゼンスルホン酸塩

AA：アセトアセトキシアルミニウム

【0043】実施例1および2の結果から、本発明の第1の製造方法で得られる膜は、高透光性を有しており、表面硬度が高く、経時でも性能が低下しないことが確認された。これに対して、加水分解性フッ素鎖を有するフッ素シリケートを用いた場合には、高透光性の膜は得られるものの、加水分解が進行すると考えられる耐湿条件下では、透光性が低下してしまった。

【0044】一方、実施例3では、光硬化性材料の屈折率を、シリケート化合物の屈折率と基材の屈折率との間に設定したコーティング組成物を用いることにより、理論値を上回る透光率を得ることができた。これは、シリ

ケート化合物の表面への移行が、傾斜を持って行われているため、単に2つの材料を積層したものと異なる性質が現れたのではないかとと思われる。さらに、シリケート硬化触媒として熱潜在性を有するものを用いることで優れた透光率を有する膜が得られた。

【0045】

【発明の効果】本発明の製造方法で得られる膜は、高透光性を有しており、フッ素材料を用いているにもかかわらず表面硬度が高く、経時でも性能が低下しない。これは、十分な硬化性と加水分解してもフッ素鎖がなくならないシリケート化合物を用いているためである。

【0046】一方、このシリケート化合物と光硬化性材料とを含んだコーティング組成物では、特に、光硬化性材料の屈折率をシリケート化合物の屈折率と基材の屈折率との間に設定することで、それぞれの材料を別々に用いて積層した場合よりも、高い透光率を得ることができる。また、シリケート硬化触媒として潜在性を有するものを用いることで、さらに優れた性能を有する膜を得ることができる。

【0047】本発明の製造方法で得られる膜を備えた物品は、高透光性を活かして、例えば、液晶ディスプレイやTVブラウン管等のフィルターなどの分野において広く用いることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 DB031 DB032 DB041 DB042  
DL021 DL022 FA151 FA152  
FA201 FA202 FA231 FA232  
FA281 FA282 JA17 JC32  
KA03 KA04 KA06 KA14 NA19  
PA17 PA19 PB08